PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ Международное бюро

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)



(51) Международная классификация изобретения ⁵: H01J 49/40

A1

(11) Номер международной публикации:

WO 91/03071

(43) Дата международной

публикапии:

7 марта 1991 (07.03.91)

(21) Номер международной заявки:

PCT/SU89/00228

(22) Дата международной подачи:

25 августа 1989 (25.08.89)

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ИНСТИТУТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОВЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ АКАДЕМИИ НАУК СССР [SU/SU]; Москва 117829, Ленинский пр., д. 38, корп. 2 (SU) [INSTITUT ENERGETICHESKIKH PROBLEM KHIMICHESKOI FIZIKI AKADEMII NAUK SSSR, Moscow (SU)].

(72) Изобретатели; и

•

(75) Изобретатели / Заявители (только для US):
ДОДОНОВ Александр Фёдорович [SU/SU]; пос.
Черноголовка 142432, Московская обл., ул. Центральная, д. 4а, кв. 43 (SU) [DODONOV, Alexandr Fedorovich, ров. Chernogolovka (SU)]. ЧЕРНУ-ШЕВИЧ Игорь Вадимович [SU/SU]; пос. Черноголовка 142432, Московская обл., ул. Центральная, д. 6, кв. 73 (SU) [CHERNUSHEVICH, Igor Vadimovich, ров. Chernogolovka (SU)]. ДОДОНОВА Тамара Фёдоровна [SU/SU]; пос. Черноголовка 142432,

Московская обл., ул. Центральная, д. 4а, кв. 43 (SU) [DODONOVA, Tamara Fedorovna, pos. Chernogolovka (SU)]. РАЗНИКОВ Валерий Владиславович [SU/SU]; пос. Черноголовка 142432, Московская обл., ул. Центральная, д. 4в, кв. 30 (SU) [RAZNI-KOV, Valery Vladislavovich, pos. Chernogolovka (SU)]. ТАЛЬРОЗЕ Виктор Львович [SU/SU]; Москва 117977, ул. Косытина, д. 11, кв. 21 (SU) [TALROZE, Viktor Lvovich, Moscow (SU)].

- (74) Areht: ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР; Москва 103735, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [THE USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)].
- (81) Указанные государства: АТ (европейский патент), ВЕ (европейский патент), СН (европейский патент), DE* (европейский патент), FR (европейский патент), GB (европейский патент), HU, IT (европейский патент), JP, LU (европейский патент), NL (европейский патент), SE (европейский патент), US.

Опубликована

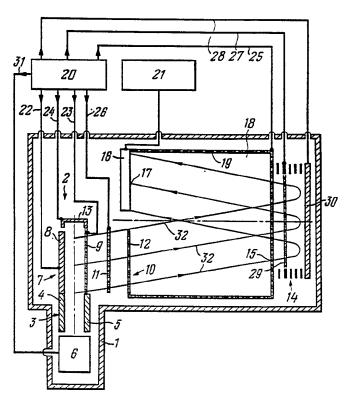
С отчетом о международном поиске.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CONTINUOUS-WAVE ION BEAM TIME-OF-FLIGHT MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS

(54) Название изобретения: СПОСОБ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА НЕПРЕРЫВНОГО ПУЧКА ИОНОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Abstract

A method for continuous-wave ion beam time-of-flight mass-spectrometric analysis implemented by a corresponding device provides for directing a continuous-wave ion beam from an ion source (6) onto a means for periodical emission of ions with different mass of an ion modulator (2) in a direction perpendicular to the ion drift space (18). Then a periodical pulsed modulation of the ions with different mass is effected by means of successive accumulation of ions in the modulator (2) during the time of flight of the ions with the heaviest mass through the zone of their accumulation, and expulsion of ions with different mass by a means (7) for expulsion of ions with different mass of the ion modulator (2) from the zone of accumulation of ions with different mass, with simultaneous discontinuation of the continuouswave beam of ions with different mass by a means (3) for periodical emission of ions with different mass for a time of their expulsion, and with subsequent acceleration of ions with different mass by a means (10) for acceleration of ions of different mass of the ion modulator (2) towards the ion drift space (18). Then packets of ions with the same mass are registered by means of an ion registration unit (21).



^{*} Впредь до нового объявления, указание «DE» в международных заявках с датой международной подачи до 3 октября 1990г. будет иметь эффект на территории Федеративной Республики Германии, исключая территорию бывшей ГДР.

(57) Реферат

- 5 Способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализуемый устройством масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, заключается в том, что в средство периодической подачи ионов разных масс модулятора (2) ионов
 - 10 перпендикулярно пространству (18) дрейфа изнов из источника (6) изнов подают непрерывный пучок изнов. Затем осуществляют периодическую импульсную модуляцию изнов разных масс поэчередным накапливанием в модуляторе (2) изнов в течение времени полета изнами самой тяжелой массы области их накоп-
 - 15 ления и выталкиванием изнов разных масс средством (7) выталкивания изнов разных масс модулятора (2) изнов, накопленных изнов разных масс с одновременным прекращением подачи непрерывного лучка изнов разных масс средством (3) периздической подачи изнов разных масс на время их выталкива-
 - 20 ния и последующим ускорением изнов разных масс средством (IO) ускорения изнов разных масс модулятора (2) изнов в пространство (I8) дрейфа изнов. Затем регистрируют блоком (2I) регистрации изнов пакеты изнов одной массы.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

A 783	A	ES	Испания	MG	Мадагаскар
AT	Австрия			ML	Мали
ΑŪ	Австралия	FI	Финляндия		
BB	Барбадос	FŘ	Франция	MR	Мавритания
		GA	Габон	MW	Малави
BE	Бельгия			NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GB	Великобритания		
BG	Болгария .	GR	Греция	NO	Норвегия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
		IT	Италия	RO	Румыния
BR	Бразилия			SD	Судан
CA	Канада	JР	винопК		
CF	Центральноафриканская	KP	Корейская Народно-Демо-	SE	Швеция
CI			кратическая Республика	SN	Сенегал
	Республика .	YZTO	Tomore Document	SU	Советский Союз
CG	Конго	KR	Корейская Республика		
CH	Швейцария	LI	Лихтенштейн	TD	Чад
		LK	Шри Ланка	TG	Toro
CM	Камерун			US	Соединённые Штаты Америки
DE	Германия	LU	Люксембург	-55	Coopposite Transfer and Land
DK	Лания	MC	Монако		

WO 91/03071 PCT/SU89/00228

*

СПОСОБ MACC-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА НЕПРЕВЫВНОГО ПУЧКА ИОНОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Область техники

5 Изобретение относится и масс-спектрометрическим методам определения качественного и количественного состава непрерывного пучка ионов, а более точно — к способам массспектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов и к устройствам для его осуществления.

10 Предшествующий уровень техники

Известен способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов (Review of Scientific Instruments v.57, N4, I986, pp 583-592. J.D. Pinkstone, M. Rabb, J.Th. Watson, J. Allison "New Time-of-Flight Mass Spectrometer for Improved Mass Resolution, Versatility, and Mass Spectrometry (Mass Spectrometry Studies".)

путем подачи непрерывного пучка изнов разных масс, периодической импульсной модуляции непрерывного пучка ионов разных 20 масс, периодического получения пакетов изнов разных масс с последующей подачей их в пространство дрейфа изнов, разделения каждого пакета изнов разных масс за время его пролета пространства дрейфа изнов в пакеты изнов одной массы и посчередной регистрации пакетов изнов одной массы. По дан-25 ному способу подачу непрерывного пучка изнов разных масс и селектированной энергии осуществляют в направлении продольной эси пространства дрейфа изнов, а периодическую импульсную модуляцию непрерывного пучка изнов разных масс осуществляют поочередным отклонением непрерывного пучка иснов 30 разных масс этнэсительнэ прэдэльнэй эси прэстранства дрейфа изнов с прохождением пучка изнов разных масс в простиснапство премем в всиски вфинересечения его продольной DCM.

Известно также устройство масс-спектрометрического за анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов (Review of Scientific Instruments v.57, N4, I986, pp 583-592 J.D. Pinkstone, M. Rabb, J.Th. Watson, J. Allison "New Time-of-Flight Mass Spectrometer for Improved M.ass Resolution, Versality, and Mass Spectrometry (Mass Spectrometry Studies."),

macc.

έş,

реализующее данный способ и содержащее размещенные в герметичном корпусе и сообщенные между собой источник ионов, -отся атоскости квирскя, вкодная плоскость которого перпендикулярна продольной оси пространства дрейфа изнов, и расположенные вне корпуса источник питания, электрически связанный с модулятором, и блок регистрации ионов электрически связанный с приемником изнов. Данное устройство дополнительно содержит селектор энергий изнов, сообщен--ЭИ Э СННЭЯТЭТЭЙССЭ ИМККЭД ЙОНДСХИЯ И ЙОНДСХЯ ИМИСЯЭ ЙИН то точником изнов и модулятором изнов и расположенный так, что центр его выходной щели расположен на продольной оси модулятора изнов, а модулятор изнов содержит средство отклонения пучна изнов разных масс, электрически связанное с исводиником питания и сообщенное с выходной щелью селектора 15 энергии изнов, и средство стробирования пучка изнов разных масс, электрически связанное с источником питания, и набор диафраги, с которым сообщены средство отклонения пучка изнов разных масс и средство стробирования пучка ионов разных

20 Однако по данному способу и реализующему его устройству модуляция изное отклонением пучка относительно продольной оси пространства дрейфа изнов и усиление их приемником изнов только в момент пересечения этой оси резко уменьщает количество анализируемых изнов, что, в свою очередь, резко 25 снижает чувствительность масс-спектрометрического анализа.

Кроме того, по данному способу и реализующему его устройству селектор энергии изнов имеет ограниченные возможности селектирования, что приводит к увеличению длительности пакетов изнов одной массы в момент регистрации по сравнению с длительностью пакета изнов разных масс в момент его подачи в пространство дрейфа изнов, что, в свою очередь, приводит к понижению разрешающей способности масс-спектрометрического анализа.

Раскрытие изобретения

В основу изобретения была положена задача разработки способа масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, по которому подача непрерывного пучка изнов разных масс осуществлялась бы в таком направлении, а периодическая импульсная модуляция непрерывного пуч-

 $\mathcal{E}_{\frac{N}{2}}$

на изное разных масс осущестелялась он так, а также создание устройства масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изное, в котором источник изное был бы расположен так, а конструкция модулятора изное была бы выполнена так, что позволило бы увеличить количество масс-спектрометрически анализируемых изное и уменьшить длительность пакета изное одной массы.

Это достигается тем, что в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ио-10 нов путем подачи непрерывного пучка изнов разных масс, периодической импульоной модуляции непрерывного пучка изнов разных масс, периодического получения пакетов ионов разных масс с последующей подачей их в пространство дрейфа изнов, разлеления каждого пакета ионов разных масс за время его 15 пролета пространства дрейфа изнов в пакеты изнов здной массы и поочередной регистрации пакетов изнов одной массы, сотласно изобретению, подачу непрерывного пучка изнов разных масс и энергий осуществляют в направлении, перпендикулярном продольной оси пространства дрейфа изнов, а периодическую 20 импульсную модуляцию непрерывного пучка ионов разных масс поочередным накапливанием ионов разных масс осуществляют в течение времени пролета изнами самой тяжелой массы обласхиннеплсиян меинадиильтые и ээвм хиневр аснои винеплсивн ит изное разных масс из области накопления изное разных масс с 25 одновременным прекращением подачи непрерывного пучка иснов разных масс на время выталкивания и последующим ускорением изнов разных масс в пространство дрейфа изнов.

Целесоворазно, чтобы в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов энер50 гия изнов разных масс в области накопления изнов разных
масс в период накопления была бы определена средним значением энергии, заданным соотношением

$$\xi_{o} \gg \xi_{(1_{0}}/L)^{2}$$
 , rge

 \mathcal{E}_{σ} - средняя энергия изнов разных масс в области накоп-

 \mathcal{E} — средняя энергия монов в пространстве дрейфа монов, полученная монами при их ускорении;

1 - длина пробега изнов в области накопления;

длина пробега изнов в пространстве дрейфа изнов.

Желательно, чтобы в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов одно- временно с разделением каждого пакета изнов разных масс за время пролета пространства дрейфа изнов одной массы осуще- ствляли бы уравнение времени пролета изнов одинаковой массы и различной энергии, зависящей от места их старта из области накопления изнов разных масс, до регистрации.

Разумно, чтобы в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов уравнива-ІОние времени пролета ионов одной массы осуществляли бы увеличением длины пути ионов с большей энергией.

Также пелесообразно, чтобы в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов увеличение длины пути изнов с большей энергией осущестТ5 вляли бы отражением их в тормозящем плоском электростатическом поле.

также тем, что в устройстве для масс-Это достигается спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, реализующем способ масс-спектрометрического 20 анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов и содержащем размещенные в герметичном корпусе и ссобщенные между собой источник изнов, модулятор изнов и приемник изнов, входная плоскость которого перпендикулярна продольной оси пространства дрейфа изнов, и расположенные вне корпуса ис-25 точник питания, электрически связанный с модулятором ионов, и блок регистрации ионов, электрически связанный с приемником изнов, согласно изобретению, модулятор изнов содержит средство периодической подачи ионов разных масс, сообщенныи с источником изнов и расположенное ссосно с ним, сред-30 ство выталкивания изнов разных масс, расположенное так, что направление выталкивания изнов разных масс перпендикулярно оси расположения средства периодической подачи изнов разных масс и источника изнов разных масс и электрически свя-

занное со средством периодической подачи ионов разных масс и 35 с источником питания, и средство ускорения ионов разных масс, расположенное соосно со средством выталкивания ионов разных масс и электрически связанное с источником питания.

целесоворазно, чтобы в устройстве для масс-спектромет-

WO 91/03071 PCT/SU89/00228

34

5

25

- 5 -

нов, реализующем способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, средство периодической подачи изнов разных масс модулятора изнов содержало бы два равных по длине пластинчатых электрода, расположенных параллельно один напротив другого на расстоянии меньше или равном половине длины пластинчатых электродов и электрически связанных со средством выталкивания изнов разных масс.

Желательно, чтобы в устройстве для масс-спектрометрито ческого анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализующем способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, средство выталкивания ионов разных масс модулятора ионов содержало бы равные по длине пластинчатый и сетчатый электроды, электрически связанные с источником питания, расположенные параллельно один напротив другого на расстоянии, равном расстоянию между пластинчатыми электродами средства периодической подачи ионов разных масс, и каждый из которых контактирует с его соответствующим пластинчатым электродом так, что образует с ним единое целое.

Кроме того целессобразно, чтобы в устройстве для массспектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализующем способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета ионов непрерывного пучка ионов, средство ускорения ионов разных масс модулятора ионов содержало бы два сетчатых электрода, расположенных параллельно один напротив другого и параллельно сетчатому электроду средства выталкивания ионов разных масс.

Также желательно, чтобы в устройстве для масс-спектро30 метрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализующем средство масс-спектрометричь ого анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, модулятор ионов дополнительно содержал бы электрически связанный с источником питания коллектор ионов разных масс, расположен35 ный вблизи свободных торцов пластинчатого и сетчатого электродов его средства выталкивания ионов разных масс соосно с источником ионов.

Разумно, чтобы устройство для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, реали-

35

вующее способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, дополнительно содержапо бы электрически связанный с источником питания сетчатый экранирующий электрод, охватывающий пространство дрейфа ионов.

Также разумно, чтобы устройство для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, реализующее способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, дополнительно_со- одержало бы электростатический плоский отражатель изнов, электрически связанный с источником питания и расположенный в пространстве дрейфа изнов так, что его плоскость отражения параллельна сетчатым электродам средства ускорения изнов разных масс модулятора изнов, входная плоскость приностатического плоского стражателя вне траектории полета изнов из средства ускорения изнов разных масс модулятора изнов.

Иногда выгодно, чтобы в устройстве для масс-спектро20 метрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, реализующем способ масс-спетрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, электростатический плоский отражатель изнов был бы выполнен двухсекционным.

25 Настоящее изобретение позволяет увеличить количество анализируемых ионов, что увеличивает чувствительность масс-спектрометрического анализа.

Кроме того, настоящее изобретение позволяет уменьшить длительность пакета ионов одной массы, что повышает разре-

Краткое описание чертежей

В дальнейшем настоящее изобретение поясняется описанием примера его конкретного выполнения и прилагаемыми чертежами, на которых:

фиг. I изображает функциональную схему устройства для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, реализующего способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов (в продольном разрезе), согласно изобретению;

фиг.2а, 2в, 2с - временные диаграммы запирающих, выталкивающих и вытягивающих импульсов напряжения, подаваемых на электроды средства периодической подачи изнов разных масс, средства выталкивания изнов разных масс и средства ускорения изнов разных масс модулятора изнов по фиг. I,
согласно изобретению;

фиг. 3 - масс-спектр кластерных изнов воды, полученных в коронным разряде, проводимом при атмосферном давлении в лабораторном помещении;

10 фиг.4 - узел А на фиг.3 (в увеличенном в \sim 200 раз временном масштабе);

фиг.5 - масс-спектр грамицидина, полученный при электро-распылении жидкости, проводимом при атмосферном давлении;

Способ масс-спектрометрического анализа по времени

фиг.6 - масс-спектр инсулина, полученный при электро-15 распылении жидкости, проводимом при атмосферном давлении.

Лучший вариант эсуществления изэбретения

пролета непрерывного пучка изнов заключается в том, что подают непрерывный пучок изнов разных масс и энергий в напрейода изнов и осуществляют периодическую импульсную модулянию непрерывного пучка изнов разных масс поочередным нанапливанием изнов разных масс в течение времени пролета изнами самой тяжелой массы области накопления изнов разных масс и выталкиванием накопленных изнов разных масс из области накопленным масс из области накопленным прекращением подачи непрерывного пучка изнов разных масс на время выталкивания и последующим ускорением изнов разных масс в

пространство дрейфа изнов. Затем разделяют каждый пакет 30 изнов разных масс за время его пролета пространства дрейфа изнов в пакеты изнов одной массы и посчередно регистриру- ют пакеты изнов одной массы.

Для того, чтобы обеспечить максимальное накопление изнов самой тяжелой массы в масс-спектре энергия изнов разных масс в области накопления изнов разных масс в период накопления определяется средним значением энергии, заданным соотношением

$$\mathcal{E}_{o}$$
 π \mathcal{E}_{o} $(1 \, \text{L})^{2}$, rae

PCT/SU89/00228

5

- 8 -

- \mathcal{E}_{o} средняя энергия изнов разных масс в области на-
- средняя энергия изнае в пространстве дрейфа из нов, полученная изнами при их ускорении;
 - длина пробега изнов в области накопления;
 - _ длина пробега изнов в пространстве дрейфа изнов.

Для уменьшения длительности пакета изнов одной массы одновременно с разделением каждого пакета изнов разных масс за время пролета пространства дрейфа изнов в пакеты изнов 10 одной массы осуществляют уравнивание времени пролета изнов одинаковой массы и различной энергии, зависящей от места их старта из области накопления изнов разных масс, до регистрации.

Уравнивание времени пролета изнов одной массы осущест-15 вляют увеличением длины пути изнов с большей энергией.

Увеличение длины пути изнов с большей энергией осуществляют отражением их в тормозящем плоском электростатическом поле.

Устройство для масс-спектрометрического анализа по вре20 мени пролета непрерывного пучка изнов, реализующее способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, содержит герметичный корпус I (фиг.I), в котором расположен модулятор 2 изнов. Модулятор 2 содержит средство 3 периодической подачи изнов разных масс, имеющее два равных по длине пластинчатых электрода 4,5. Электроды 4,5 расположены параллельно один напротив другого на расстоянии, равном половине их длины. Енутри корпуса I соосно со средством 3 модулятора 2 расположен источник 6 изнов, непрерывный пучок изнов разных масс из которого нап30 равлен в пространство между электродами 4,5 параллельно им. Модулятор 2 содержит также средство 7 выталкивания изнов

- Модулятор 2 содержит также средство 7 выталкивания ионов разных масс, имеющее разные по длине пластинчатый 8 и сетчатый 9 электроды. Электроды 8,9 расположены параллельно один напротив другого на расстоянии, равном расстоянию между
- 35 электродами 4,5 средства 3. Каждый из электродов 8,9 контактирует соответственно с электродами 4,5 средства 3 так, что образует с ним единое целое. Соссно со средством 7 расположено средство IO ускорения изнов разных масс модулятора 2. Средство IO содержит два сетчатых электрода II,I2, располо-

женных параллельно один напротив другого и параллельно сетчатому электроду 9 средства 7. Вблизи свободных торцев электродов 8,9 средства 7 соосно с источником 6 ионов расположен коллектор 13 ионов разных масс модулятора 2. Внутри корпуса І напротив электрода 12 средства 10 модулятора 2 5 расположен двухсекционный электростатический плоский отражатель 14 изнов, входная плоскость 15 которого параллельна электроду 12. Внутри корпуса I напротив плоскости 15 отражателя I4 вне траектории полета изнов из средства IO модуля-10 тора 2 расположен приемник 16 ионов, входная плоскость 17 которого параллельна электроду I2 средства IO модулятора 2 и входной плоскости І5 отражателя І4. Пространство І8 дрейфа изнов, образованное сетной I2 средства IO модулятора 2, плоскостью 17 приемника 16 и плоскостью 15 отражате-**I**5 ля 14, эхвачено сетчатым экранирующим электродом 19. Вне корпуса I размещены источник 20 питания и блок 2I регистрации изнов. Выходы 22,23 источника 20 питания подключены ссответственно к электродам 8,9 средства 7 модулятора 2. Выход 24 источника 20 подключен к колле..тору 13 модулятора 20 2. Выход 25 источника 20 подключен к электроду 19, электрически связанному с входной плоскостью 17 приемника 16, плоскостью I5 отражателя I4 и сеткой I2 средства IO модулятора 2. Выход 26 источника 20 подключен и электроду II средства IO модулятора 2. Два других выхода 27,28 источника 20 25 подключены соответственно к секциям 29,30 отражателя 14. К последнему выходу 31 источника 20 подключен источник 6.

На фитуре I условно показаны трасктории 32 ионов, 30 стартующих из разных точек пространства между электродами 8,9 средства 7 модулятора 2.

связаны между собой.

35

Устройство масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, реализующее способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов, работает следующим образом.

Приемник 16 изнов и блок 21 регистрации изнов электрически

В начальный момент времени потенциалы на электродах 4,5 (фиг.І) средства 3 периодической подачи изнов разных масс модулятора 2 изнов и, соответственно, электродах 8,9

средства 7 выталкивания изнов разных масс модулятора 2 поддерживают одинаковыми, равными потенциалу корпуса I устройства. По суммарному току изнов разных масс, попадаемых на коллектор I3 модулятора 2 производят выбор оптимальных потенциалов, подаваемых с выхода 3I источника 20 питания на источник 6 изнов. При этом заворы между электродами 4,5 средства 3 и электродами 8,9 средства 7 оказываются заполненными изнами разных масс движущихся к коллектору I3 модулятора 2. Потенциалы электродов 5,9 соответственно средств

- 10 3,7 поддерживают рагным потенциалу корпуса I устройства. В нулевой момент времени на электроды 4,8 и II соответственно средств 3,7,10 подают соответственно запирающий \triangle $\mathbf{U}_{\mathbf{I}}$ (изображенный на фиг.2a), выталкивающий \triangle $\mathbf{U}_{\mathbf{Z}}$ (изображенный на фиг.2b) и вытягивающий \triangle $\mathbf{U}_{\mathbf{Z}}$ (изображенный на
- 15 фиг.2c) импульсы. Соотношение амплитуд выталнивающих Δ_U и вытягивающих Δ_U импульсов подбирают таким образом, чтобы в пространстве между электродами 8,9 (фиг.I) соответственно средств 7,IO во время выталкивания ионов было бы однородное или близкое к однородному электрическое поле.
- 20 Это исключает дефокусировку пучка ионов разных масс сетчатыми электродами 9, II (фиг. I) соответственно средств 7, IO и тем самым повышает чувствительность устройства.

Изны разных масс, находящиеся к началу выталкивания в зазоре между электродами 8,9 средства 7 и, частично, в 25 заворе между электродами 4,5 средства 3, выталкиваются однородным полем в пространство 18 дрейфа изнов, где образованный пакет изнов разных масс разделяют по времени пролета в пакеты изнов одних масс. В пространстве 18 изны движутся по траенториям 32. После усиления в приемнике 16 изнов импульсные сигналы электрического тока, соответствующие разделенным по массам пакетам изнов, подаются в блок 21 регистрации изнов и регистрируются в виде масс-спектра 33 (изображенный на фиг.3) кластерных изнов воды, образованных в коронном разряде, проводимом при атмосферном давлении в лабораторном помещении. В состав масс-спектра 33 входят кластерные изны воды с числом молекул воды от 1 до

43. Все пики масс-спектра 33 имеют одинаковую форму с.разли-

чием только ширины пика (изображенную на фиг.4 для изна с

m/e = 55).

Уравнивание времен пролета изнов одной массы, выталкиваемых из разных точек завора между электродами 8.9 средства 7, производят подачей на секции 29,30 двухсекцион-5 ного отражателя 14 через выходы 27,28 источника 20 оптимально подобранного напряжения.

После прекращения действия запирающих \triangle U (фиг.2a), выталкивающих ΔU_2 (фиг.2г) и вытягивающих $\Delta^{\dagger}U_2$ (фиг.2с) импульсов ионы разных масс от источника 6 (фиг. І) начинают 10 поступать в область между электродами 4,5 средства 3 и 8,9 средства 7. Это происходит одновременно с разделением ионов по массам в пространстве 18 дрейфа изнов, а энергию изнов в зазоре между электродами 8,9 средства 7 подбирают такой, чтобы за время пролета изнами самой тяжелой массы прост-15 ранства 18 эти изны как раз успели бы заполнить эбласть накопления ионов между электродами 8,9 средства 7. Эта энергия определяется соотношением

 $\mathcal{E}_o \gg \mathcal{E}_{(1_o/L)^2}$, где \mathcal{E}_o – энергия изнов в области накопления между элек-20 тродами 8,9, средства 7;

 ${\mathcal E}$ - энергия изнов в пространстве дрейфа;

1 - суммарная длина области между электродами 4,5 средства 3 и 8,9 средства 7;

ь - длина пути дрейфа изнов.

Для того, чтобы исключить попадание изнов в простран-25 ство 18 дрейфа изнов во время их накопления в пространстве между электродами 8,9 средства 7 на сетчатый электрод II средства 10 через выход 26 источника 20 подают напряжение

(изображенное на фиг.2с) в соответствии с соотно-30 шением

 $U_0 = \frac{\mathcal{E}}{d}$ ln a/2 \mathcal{F} r , где \mathcal{E} – энергия ионов в пространстве I8 дрейфа ионов;

е - заряд электрона;

а - расстояние между параллельными проволоками, об-35 разующими сетчатый электрод II средства IO;

d - расстояние между электродами II, I2 средства IO;

т - радиус проволок.

Сущность способа масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов иллюстрируют сле-

IO

- I2 -

дующие примеры конкретного исполнения.

Пример І

В качестве источника 6 (фиг. I) изнов, подаваемых между электродами 4,5 средства 3 периздической подачи изнов разных масс модулятора 2 изнов, использовали известный источник изнов с коронным разрядом, проводимым при атмосферном давлении.

Параметры пучка изнов:

- энергия $\mathcal{E}_{o} = 20-30 \text{ B};$

- разброе ионов по энергиям - 1...2 эВ;

- изный ток - 10^{-11} ... 10^{-10} А. Регистрировали масс-спектр 33 (фиг.3) кластерных изнов воды при ускоряющем напряжении 2 кВ, длине дрейфа L=200 см, длина воны накопления 5 см, частота повторения масс-спектров 10 кГц. При

15 этом диапазон массовых чисел равен 1...1000, а длительность пина по основанию для пиков с m/e = 19,37,55,73 составлял 25-...30 нс (фиг.3), что соответствует разрешению, превышающему 1000 на полувысоте пина, а выигрыш по чувствительности составил ~ 1000. В масс-спентре 33 представлены клас-20 терные изны воды с числом молекул воды в кластерах от 1 до 43.

Пример 2

В начестве источника 6 ионов использовали известный источник ионов с электрораспылением жидкости, проводимом 25 при атмосферном давлении.

Параметры пучка изнов:

- энергия $\xi_o = 20$.30 эВ,

 $- \text{ TOH} - \text{IO}^{-12} - \text{IO}^{-11}\text{A}$

- разброс ионов по энергиям - І...2 эВ.

Регистрировали состветственно масс-спектр 34 (изображенный на фиг.4) грамицидина и масс-спектр 35 (изображенный на фиг.5) инсулина. Масс-спектры 34,35 (фиг.4,5) в сбоих случаях представляют собой набор многозарядных мо-лекулярных изнов соответствующих веществ. Причем для инсулина изны с m/e = 1926 и m/e = 2889 зарегистрировали впервые.

Таким образом, как видно из примеров I,2 настоящее изобретение позволяет получать время-пролетные масс-спектры

WO 91/03071 PCT/SU89/00228

 $\mathcal{L}_{\frac{1}{2}}$

5

IO

- I3 **-**

от изнных источников с непрерывным пучком изнов в широком диапазоне массовых чисел с высоким разрешением и чувствительностью.

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает возможность использования для идентификации и исследования
биологически активных термически нестойних веществ, таких,
как полипептиды, антибиотики, витамины, так как диапазон
массовых чисел регистрируемых ионов практически может быть
неограниченным.

Промышленная применимость

Настоящее изобретение может найти широкое применение для исследования нейтральной и заряженной компонент плазмы в различных плазмохимических устройствах, при исследовании свойств кластеров и механизмов их образования, а также
15 при исследованиях атмосферных ионов.

Также настоящее изобретение может быть использовано в аналитических целях при исследовании пламен, в плазможимии, в нинетических исследованиях и для мониторинга окружающей среды.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- I. Способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка изнов путем подачи непрерывного пучка изнов разных масс, периодической импульсной модуля
 ции непрерывного пучка изнов разных масс, периодического получения пакетов изнов разных масс с последующей подачей их в пространство (I8) дрейфа изнов, разделения каждого пакета изнов разных масс за время его пролета пространства (I8) дрейфа изнов в пакеты изнов одной массы и посчередной
- 10 регистрации пакетов изнов одной массы, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что подачу непрерывного пучка изнов разных масс и энергий осуществляют в направлении, перпендикулярном про- дольной оси пространства (18) дрейфа изнов, а периодическую импульсную модуляцию непрерывного пучка изнов разных масс
- 15 осуществляют поочередным накапливанием изнов разных масс в течение времени пролета изнами самой тяжелой массы области накопления изнов разных масс и выталкиванием накопленных изнов разных масс из области накопления изнов разных масс с одновременным прекращением подачи непрерывного пучка из-
- 20 нов разных масс на время выталкивания и последующим ускорением изнов разных масс в пространство (18) дрейфа изнов.
 - 2. Способ по п.I, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что энергия изнов разных масс в области накопления изнов разных масс в период накопления определяется средним значением
- 25 энергии, заданным соотношением

$$\xi \gg \xi (1_0/L)^2$$
,где

- \mathcal{E}_o средняя энергия изнов разных масс в области накопления изнов;
- \mathcal{E} средняя энергия изнов в пространстве (18) дрей— 30 фа изнов, полученная изнами при их ускорении;
 - 1 длина пробега изнов в области накопления;
 - L длина пробега изнов в пространстве (18) дрейфа изнов.
- 3. Способ по п.І, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что одногременно с разделением каждого пакета изнов разных масс за время пролета пространства (І8) дрейфа изнов в пакеты изнов одной массы осуществляют уравнивание времени пролета изнов одинаковой массы и различной энергии, зависящей

WO 91/03071 PCT/SU89/00228

Ż,

5

- I5 -

от места их старта из области накопления ионов разных масс до регистрации.

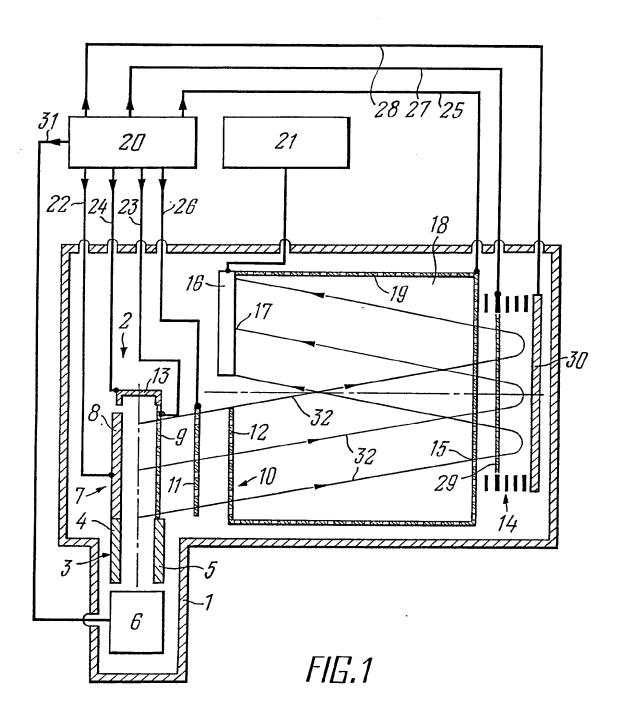
- 4. Способ по п.3, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что уравнивание времени пролета изнов одной массы осуществля-ют увеличением длины пути изнов с большей энергией.
- 5. Способ по п.4, от л и чающий ся тем, что увеличение длины пути изнов с большей энергией осуществляют отражением их в тормоэящем плоском электростатическом поле.
- IO 6. Устройство для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, содержащее размещенные в герметичном корпусе (I) и сообщенные между собой источник (6) изнов, модулятор (2) изнов и приемник (16) изнов, входная плоскость (17) которого перпендикуляр-**I**5 на продольной оси пространства (18) дрейфа ионов, и расположенные вне корпуса (I) источник (20) питания, электрически связанный с модулятором (2) ионов, и блок (21) регистрации изнов, электрически связанный с приемником (16) изнов, о т л и ч а ю щ е е с я тем, что в нем издулятор 20 (2) ионов содержит средство (3) периодической подачи ионов разных масс, сообщенный с источником (6) ионов, и расположенное соосно с ним средство (7) выталкивания ионов разных масс, расположенное так, что направление выталкивания ионов разных масс перпендикулярно оси расположения средства (3) 25 периодической подачи изнов разных масс и источника (6) изнов разных масс и электрически связанное со средством (3)
- нов разных масс и электрически связанное со средством (3) периодической подачи изнов разных масс и с источником (20) питания, и средство (10) ускорения изнов разных масс, расположенное соосно со средством (7) выталкивания изнов разных масс и электрически связанное с источником (20) питания.
- 7. Устройство по п.6, от л и чающееся тем, что в нем средство (3) периодической подачи изнов разных масс модулятора (2) изнов содержит два равных по длине пластинчатых электрода (4,5), расположенных параллельно один напротив другого на расстоянии меньше или равном половине длины плоских пластинчатых электродов (4,5) и электрически связанных со средством (7) выталкивания изнов разных масс.

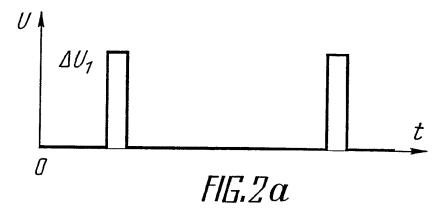
- 8. Устройство по п.7, о т л и ч а ю щ е е с я тем, что в нем средство (7) выталкивания изнов разных масс модулятора (2) изнов содержит равные по длине пластинчатый (8) и сетчатый (9) электроды, электрически связанные с источником (20) питания, расположенные пареллельно один напротив другого на расстоянии, равном расстоянию между пластинчатыми электродами (4,5) средства (3) периодической подачи изнов разных масс, и каждый из которых контактирует с его соответствующим пластинчатым электродом (4,5) так, что 10 образует с ним единое целое.
- 9. Устройство по п.8, о т л и чающееся тем, что в нем средство (IO) ускорения изнов разных масс моду-лятора (2) изнов содержит два сетчатых электрода (II,I2), расположенных параллельно один напротив другого и парал-I5 лельно сетчатому электроду (9) средства (7) выталкивания изнов разных масс.
- 10. Устройство по п.8, о т л и ч а ю щ е е с я тем, что модулятор (2) ионов дополнительно содержит электричес- ки связанный с источником (20) питания коллектор (13) ионов 20 разных масс, расположенный вблизи свободных торцев пластинчатого (8) и сетчатого (9) электродов его средства (7) выталкивания ионов разных масс соосно с источником (6) ионов.
- II. Устройство по п.9, о т л и ч а ю щ е е с я тем,
 что оно дополнительно содержит электрически связанный с ис25 точником (20) питания сетчатый экранирующий электрод (19),
 охватывающий пространство (Т8) дрейфа ионов.
- 12. Устройство по п.II, от л и чающеес ся тем, что оно дополнительно содержит электростатический плоский отражатель (14) ионов, электрически связанный с источником 30 (20) питания и расположенный в пространстве (18) дрейфа ионов так, что его плоскость (15) отражения параллельна сетчатым электродам (II,I2) средства (10) ускорения ионов разных масс модулятора (2) ионов, входная плоскость (17) приемника (16) ионов обращена в сторону плоскости (15) отражения электростатического плоского отражателя (14) вне траектории (32) полета ионов из средства (10) ускорения ионов разных масс модулятора (2) ионов.
 - 13. Устройство по п.12, о т л и ч а ю щ е е с я тем, что электростатический плоский отражатель (I4) иснов вы-

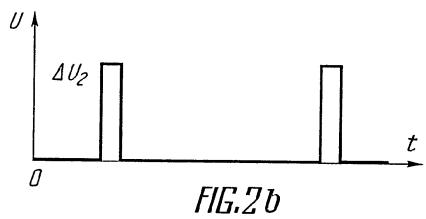
- I7 -

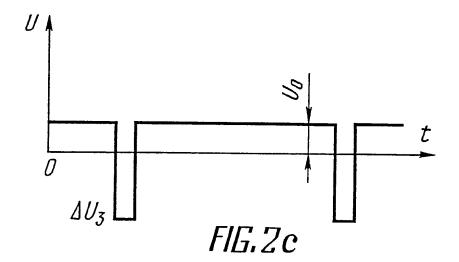
полнен двухоекционным.

ſ,



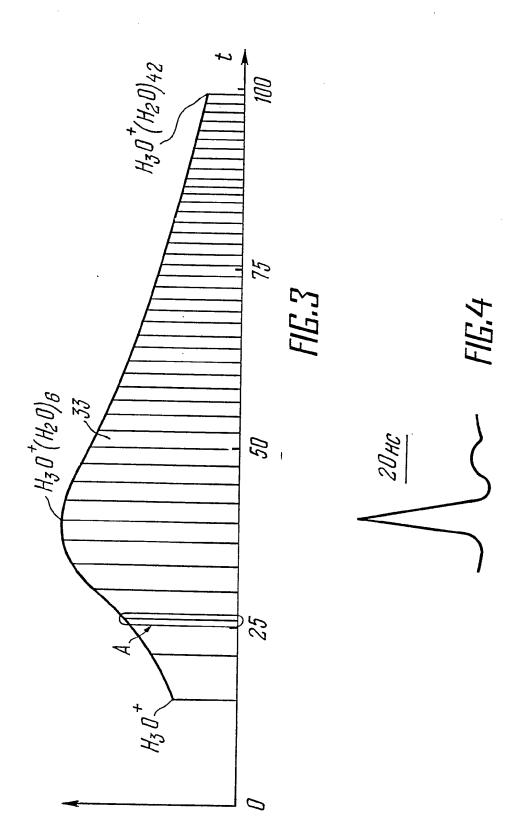


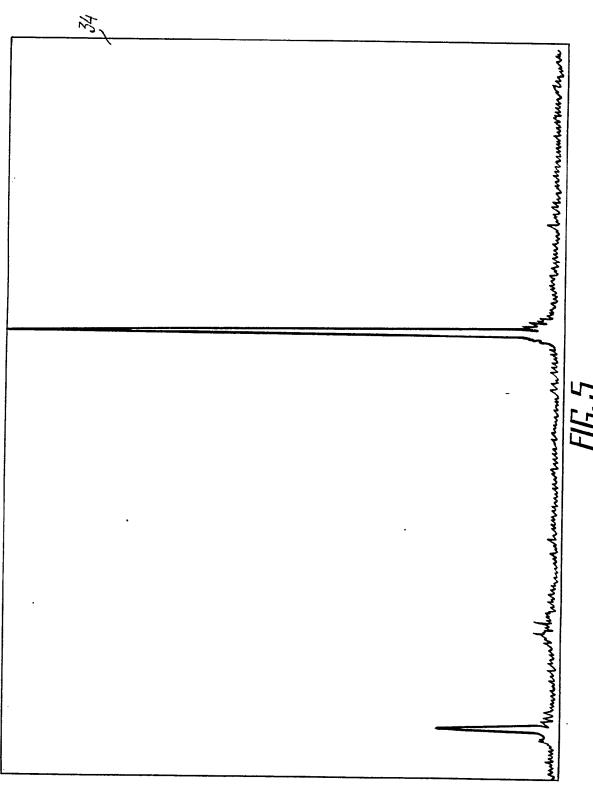


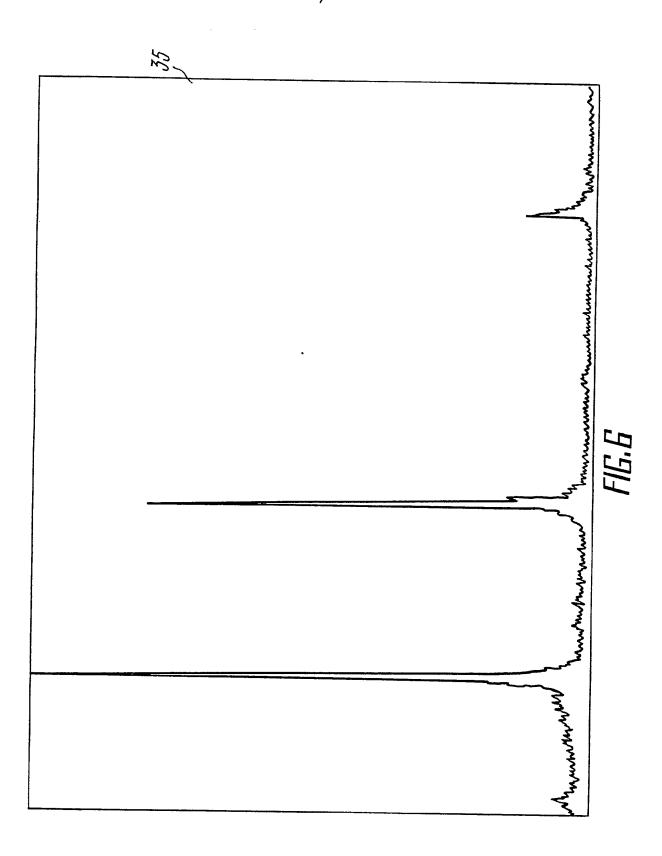


Ē,









يد '

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SII 89/00228

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) 6								
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC								
IPC ⁵ : H 01 J 49/40								
II. FIELDS SEARCHED								
Classificati	Minimum Docum	nentation Searched :						
Ciusameur	- Constitution of the cons	Classification Symbols	****					
,								
IPC 4	IPC 4: H 01 J 49/40							
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *								
·								
III. DOCL	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category *	Citation of Document, 11 with indication, where ap	ppropriate, of the relevant passages :-	Relevant to Claim No. 13					
A	SU, Al, 1005216 (Fiziko-tekhn A.F. Ioffe), 15 March 1983, f	ichesky institut im. igure 1	1,6					
A	EP, A2, 0266039 (VG INSTRUMENTS GROUP LIMITED), 1,2 4 May 1988, the abstract, figure 1							
A	Vrileory dlya nauchnykh issledovany, No: 4, 1986, 1,6 russian translation, Pinkstone et al., "Novy							
	vremyaproletny mass-spectrometr s povyshennym razresheniem po masse i bolee shirokimi vozmozhnostyami", pages 65-67, figure 1 & REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, N4, 1986 (AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK), pages 583-592 (cited in the description)							
A	Zhurnal experimentalnoi i teor vol. 76, vyp. 5, 1979, (Nauka, B.A. Mamyrin et al. "Lineiny m pages 1500-1505, figure 1	, Moscow)	3–5,12,13					
	categories of cited documents. 10	"T" later document published after the	international filing date or					
"A" docu cons	ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance.	priority date and not in conflict with understand the principle or theory	the application but cited to I					
"E" earle	er document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the be considered novel or cannot be	ne claimed invention cannot					
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention of								
citation or other special reason (as specified) be considered to involve an inventive step when the document one or more other such documents, or one or more other such documents.								
other means "B" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "a" document member of the same patent family								
IV. CERTIFICATION								
Date of the Actual Completion of the International Search Date of Mailing of this International Search Report								
3 Apri	1 1990 (03.04.90)	24 April 1990 (24.04.90)						
International Searching Authority Signature of Authorized Officer								
ISA/SU								

1. КЛАССИФЕЖАЦИЯ ОЗЪЕКТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (если применяются несколько классификационных индексоз,							
B 00016	укажите все); В соответствии с Международной классификацией изобретений (МКИ) или как в соответствии с наци						
нальной	і классіц	ынациой, так и с МЖИ - Ъ	HOI J 49/40				
n. 057	ACTH NO	HCKA					
		Минимум документации,	охваченной поиском?	·			
Систам а Нласс классифик ац ии		Класс	ификационные рубрики				
мки ⁴			HOI J 49/40				
,	Документа	ация, охваченная понском и не вход насколько она входи	ившая в микнмум документации, т в область поиска ^в	в той кере,			
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
10. N/M	CYMEHTH	, относящиеся и предмету пон	cka ⁹				
Катого- рка*		сылка на документ ^и , с указеннем, г относящихся к продмет	де необходимо, частей,	Относится в пункту формулы № ¹³			
A	lsu AT	-Т0052Т6 (ФИЗИКО-ТЕХН	ИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ	I, 6			
11	A.MN. čur.J	.Ф.ИОФФЕ), I5 марта 19	83 (15.03.83),	-			
,	1 ~		TOS GROTTP LIMITED).	1,2			
A	04 мая 1988 (04.05.88), реферат, фиг.I						
A	DYCCK: BPEMSI PASPEI WHOCT: & REV	PH JJA HAYYHHX MCCJEJO MÅ NEPEBOA, MUHKCTOH M MPOJETHHM MACC-CHEKTPO MEHMEM HO MACCE M BOJE SMM", c.65-67, MMT.I IEW OF SCIENTIFIC INST ERICAN INSTITUTE OF PM 583-592(ykasaho B onno	TRUMENTS, N4, 1986 TRUMENTS, N4, 1986 HYSICS, NEW YORK),	I,6			
° Occ	Обые нате	горин ссылочных документов.		<u></u>			
"А" документ, опроделяющий общий уровень техники, который на имеет наиболее бливкого отношения к преднату поиска. "Е" более раиний патентный документ, не опублинованный на дату пеждународной подачи или присодежный для покумент и не приоритета и не прио							
- 1840 C U FO	(л) на пр ришо уста	одеоргающий семнению притвоя- моритот, или колоосы приводится гнеалогия дети кубликации рууго- ко документа, а такжо в других истоемо).	на обладает негионай и изобратательским уросном. "Y* допунску, имеющуй макболео близкое отношение и продмету по ска; документ в сочетании с одним или неопольтими подобнами документами перечит исей, глательский урозень саяв-				
.O* допумент, относящийся к устному расирытью, примонению, высляемо и т. д.			ленного пробротения, такс быть очеридно для джув,	сынкол ечнътероз ес -ынсоп открымарелёо			
1.57	гумент, о шой под го прис	лубликованный до даты междуна- ачи, но после даты мопрацинасс ритета.	ниями в данной области т документ, являющийся чл же потонтиого сообштва.				
IV. MIGGEOGENESS OFFICE							
понска		тиого ваваршония маждународного	Дата оправик настенцию отчета о междунерод- ном поисис 24 апреля 1990 (24.04.90)				
1		I990 (03.04.90)	The same of the sa				
Мождуньродный поисновый орган Подпись уполномоченного лица							
Ī		ISA/SU	В.Варооломеев				

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТЕКСТА, НЕ ПОМЕСТИВШЕГОСЯ НА ВТОРОМ ЛИСТЕ					
А ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ, т.76, вып.5, І979, (НАУКА, Москва) Б.А. МАМЫРИН И ДРУГИЕ, "ЛИНЕЙНЫЙ МАСС-РЕФЛЕКТРОН", с.1500-1505, рис. І	3-5,12,13				
V. 🗀 ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ВЫЯВЛЕННЫХ ПУНКТОВ ФОРМУЛЫ, НЕ ПОДЛЕЖ	АЩИХ ПОИСКУ!				
Настоящий отчет о международном поиске не охзатывает некоторых пунктов фор со статьей $17(2)(a)$ по следующим причинам: 1. Пункты формулы N_2N_2 , т. к. они относятся к объектам, по Орган не проводит поиск, а именно:	мулы в соответствии				
2. ☐ Пункты формулы №№, т. к. они относятся к частям меж, настолько не соответствующим предписанным требованиям, что по ним нельзя ный поиск, а именно:	дународной заявки, провести полноцен-				
 Пункты формулы №№, т.к. они явля: тся зависимым и не составлены в соответствии со вторым и третьим предложен 6.4(a) РСТ. 	и пунктами ниями правила				
VI. 🗀 ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ОТСУТСТВИЯ ЕДИНСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ 2					
В настоящей международной заявке Международный поисковый срган выявил нескол	лько изобретений:				
 Т. к. все необходимые дополнительные пошлины (тарифы) были уплачены сво щий отчет о международном поиске охватывает все пункты формулы изобре можно провести поиск. Т. к. не все необходимые дополнительные пошлины (тарифы) были уплачены стоящий отчет о международном поиске охватывает лишь те пункты формул которые были уплачены пошлины (тарифы), а можноет 	этения, по которым				
которые были уплачены пошлины (тарифы), а именно: Необходимые дополнительные пошлины (тарифы) не были уплачены своевременн настоящий отчет о международном поиске ограничивается изобретением, упо формуле изобретения; оно охвачено пунктами:	вы изооретения, за				
. [] Т. к. все пункты формулы, по которым проводится поиск, могут быть рассмо оправдываемых дополнительной пошлиной, Международный поисковый орган не тить какой-либо дополнительной пошлины. амечания по возражению	отрены без затрат, предлагает упла-				
Уплата дополнительных пошлин (тарифов) за поиск сопровождалась возражени	AN SSERVES AS				
Г Уплата дополнительных пошлин (тарифов) за поиск сопровождалась возражени	ЭНИӨМ ЗАЯВИТЕЛЯ				